



**DS 4 – 10 décembre 2016**

*Chimie organique (PC et PCSI - Problème)*

---

**Conversion de groupes fonctionnels (PCSI et PC)**

Identifier le produit majoritaire (en tenant compte d'une éventuelle régiosélectivité et/ou stéréosélectivité) ou proposer des réactifs dans le cadre d'un raisonnement rétrosynthétique pour convertir des groupes fonctionnels :

- A partir des alcènes :
  - Des alcènes aux époxydes (époxydation par les péraacides)
  - Des alcènes aux diols (action de OsO<sub>4</sub> avec co-catalyseur)
  - Des alcènes aux carbonylés (coupure oxydante de Lemieux-Johnson)
  
- A partir des alcools :
  - Des alcools aux carbonylés (oxydation différenciée des alcools primaires et secondaires)
  - Des alcools aux dérivés halogénés (expl : chlorure de thionyle SOCl<sub>2</sub>)
  - Des alcools aux esters sulfoniques (expl : chlorure de tosyle TsCl : R-OH → R-OTs)
  - Des alcools aux alcènes (déshydratation en milieu acide)
  - Des alcools aux étheroxydes (Williamson : déprotonation de l'alcool et action sur un dérivé halogéné)
  
- A partir des groupes dérivés des acides carboxyliques :
  - Des acides carboxyliques aux esters (avec activation acide ou après formation d'un chlorure d'acyle)
  - Des acides carboxyliques aux amides (après transformation en chlorure d'acyle)
  - Des esters aux acides carboxyliques (hydrolyse basique = saponification)
  - Des esters aux alcools primaires (réduction par LiAlH<sub>4</sub>) ou tertiaires (action des organomagnésiens)
  - Des esters aux aldéhydes (DIBAL-H)
  
- A partir des composés carbonylés (aldéhydes et cétones) :
  - Des carbonylés aux alcools (addition d'un hydrure NaBH<sub>4</sub> ou d'un organomagnésien)
  - Des carbonylés aux acétals (réaction avec les alcools en milieu acide)

**Création de liaison CC (PCSI et PC)**

Identifier le produit majoritaire (en tenant compte d'une éventuelle régiosélectivité et/ou stéréosélectivité) ou proposer des réactifs dans le cadre d'un raisonnement rétrosynthétique pour modifier la chaîne carbonée :

- Action des organométalliques pour former des alcools par action sur les :
  - Carbonylés : A<sub>N</sub>
  - Epoxydes : S<sub>N</sub>2
  - Esters : A<sub>N</sub>+E puis 2<sup>nde</sup> A<sub>N</sub>
  
- Action d'ions énolates sur :
  - Les carbonylés :
    - Formation de β-aldol ou β-cétole par aldolisation
    - Formation d'α-énone (par crotonisation après l'aldolisation)
  - Des dérivés halogénés (alkylation d'un carbonyle)
  
- Réaction de Diels-Alder

## Cinétique (PCSI - Problème)

---

Penser à réutiliser l'évaluation « diagnostic » du DS3 pour revoir efficacement les raisonnements classiques en cinétique.

### Loi de vitesse d'une réaction :

- Faire la différence entre :
  - La vitesse d'une réaction,
  - La vitesse de formation d'un constituant
  - La vitesse de disparition d'un constituant
- Repérer l'une des situations conduisant à simplifier une loi de vitesse :
  - Dégénérescence de l'ordre
  - Proportions stoechiométriques
- Déterminer un ordre de réaction à l'aide de l'une des méthodes suivantes :
  - Méthode différentielle
  - Méthode des temps de demi-réaction
  - Méthode intégrale
- Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique.
- Exploiter des données de mesures physiques (absorbance, conductivité, pression, ...) pour déterminer la concentration d'une espèce et/ou valider un ordre de réaction.

### Modélisation microscopique (établissement de la loi de vitesse à partir d'un mécanisme postulé) :

- Exprimer la loi de vitesse d'un acte élémentaire.
- Reconnaître les conditions d'utilisation des approximations
  - AEQS
  - AECD
  - Pré-équilibre rapide
- Établir la loi de vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme réactionnel.

## Oxydo-réduction (PCSI - Diagnostic)

---

### Outils généraux :

- Ecrire la demi-équation électronique associée à un couple oxydant/réducteur
- Ecrire la relation de Nernst associée à ce couple.
- Déterminer la polarité d'une pile en calculant les potentiels d'électrode (relation de Nerst).
- Déterminer le sens de déplacement des porteurs de charge
  - Sens de déplacement des électrons dans les conducteurs métalliques
  - Sens de déplacement des ions en solution (et dans le « pont salin »).
- Déduire du sens de déplacement des porteurs de charge les équations des réactions aux électrodes.
- Déduire du sens des processus électrochimiques (demi-équations) le rôle (anode ou cathode) de l'électrode.
- Déterminer la constante d'équilibre associée à une équation de réaction redox entre deux couples.
- Calculer la quantité d'électricité débitée par une pile jusqu'à son arrêt.

### Diagrammes E-pH :

- Attribuer les domaines à des espèces sur un diagramme potentiel-pH
- Justifier la position de 2 espèces séparées par une frontière verticale (ex :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}^{3+}$ )
- Déterminer l'équation d'une frontière verticale (GW car couple non redox).
- Déterminer l'équation d'une frontière non verticale (Nernst car couple redox).
- Identifier des espèces stables dans l'eau.
- Identifier deux espèces ne pouvant pas coexister et écrire l'équation de réaction associée à leur transformation.
- Identifier, sur un diagramme, un cas de dismutation et écrire l'équation de cette réaction.